

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138369

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl.

D06M 13/358  
// D06M101:12

(21)Application number : 2000-369256

(71)Applicant : KANEHISA:KK  
OKAMOTO KK

(22)Date of filing : 26.10.2000

(72)Inventor : YAMADA EIJI  
KANEHISA KEIICHIRO  
SHIKU KIYOKAZU

## (54) PILLING RESISTANT PROCESSING OF PROTEIN FIBER MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problems that the conventional pilling resistant processing of a protein fiber material mainly comprising a natural protein organic material can give only poor pilling resistant effect with some troubles in the economy and the adaptability to environment and safety.

**SOLUTION:** The inventors of this invention investigated the environmentally friendly pilling resistant processing of the protein fiber material made of the organic natural protein material and products therefrom in order to solve the problems of the quality of the fiber material, environmental problems and economical problems. As a result, these problems has been solved all at once and the technology of pilling resistant processing has been established, when the protein fiber material is crosslinked by carrying out a primary reaction and a secondary reaction continuously using 2,6-dichloro-4-hydroxy-S-triazine and/or its alkali metal salt or alkaline earth metal salt and the objective protein fiber material and products therefrom have been found to have excellent pilling resistant effect and markedly high strength.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138369

(P2002-138369A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

D 0 6 M 13/358

D 0 6 M 13/358

4 L 0 3 3

// D 0 6 M 101:12

101:12

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-369256(P2000-369256)

(22) 出願日 平成12年10月26日 (2000.10.26)

(71) 出願人 596037895

株式会社金久

京都府竹野郡弥栄町字溝谷1127番地

(71) 出願人 592154411

岡本株式会社

奈良県北葛城郡広陵町大字大塚150番地の

1

(72) 発明者 山田 英二

大阪府高槻市大和2丁目9番5号

(72) 発明者 金久 慶一郎

京都府竹野郡弥栄町溝谷1127 株式会社金

久内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛋白質系繊維材料の抗ビリング加工法

(57) 【要約】

【課題】従来の蛋白質系有機天然素材を主成分とする繊維材料の抗ビリング加工法はビリング発生防止効果が微弱であるか、或いは、経済性或いは環境・安全適合性に問題があり満足すべき状態にはなかった。

【解決手段】本発明者等がかかる品質上、経済性或いは環境上の諸問題を解決し、地球環境に優しい蛋白質系有機天然素材からなる繊維材料及び製品の抗ビリング加工法について研究を重ねた結果、2, 6-ジクロル-4-ヒドロキシ-S-トリアジン又は/及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類を用いて一次反応と二次反応を続けて行い、架橋反応させる事によって、これらの問題が一挙に解決され、経済性と環境・安全適合性の優れた方法で、抗ビリング効果と強度の著しく優れた蛋白質系繊維材料及び製品が得られることを見出し、抗ビリング加工技術を確立した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】蛋白質系繊維材料を 2, 6-ジクロルー 4-ヒドロキシ-S-トリアジン又は／及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類と反応させる事による蛋白質系繊維材料の抗ビリング加工法。

【請求項 2】主たる加工対象素材として、羊毛、絹、獣毛などの蛋白質系繊維材料を 2, 6-ジクロルー 4-ヒドロキシ-S-トリアジン又は／及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類によって加工された蛋白質系繊維材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は 2, 6-ジクロルー 4-ヒドロキシ-S-トリアジン又は／及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類を用いて蛋白質系繊維材料を加工し、抗ビリング性に優れた蛋白質系繊維材料を提供する事を目的とする蛋白質系繊維材料のビリング性改良加工法である。より具体的には、本発明は 2, 6-ジクロルー 4-ヒドロキシ-S-トリアジン又は／及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類によって羊毛、絹、獣毛などの蛋白質系繊維材料の素材、糸、編み物、織物などを加工し、改質する事によってビリング性を著しく改良することによって、蛋白質系繊維材料の付加価値を高め、機能性並びに快適性を高めると同時に、蛋白質系繊維材料の用途を拡大することを目的とした加工方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来からよく知られている様に、蛋白質系繊維材料、特にカシミア、アルパカ、メリノ、ラム羊毛等を含む羊毛糸を使用した織り編み物製品を着用していると、繊維同士の摩擦によって繊維の一部が繊維表面から引き出され、引き出された繊維同士が絡み合って毛玉が生じることがよくある。この毛玉のことをビリングと言い、外観を損ない、汚い古びた印象を与えるため、毛玉刈り機によって毛玉が生じるたびに切除するという煩わしい作業が行われている。この問題はニット製品の高級感を損なうため、従来から様々な抗ビリング加工法が研究され提案されている。

【0003】例えば、樹脂加工法としてはエマルジョン型シリコーンを 0.5～10 重量%付着させた後、非重合性ガスで低温プラズマ処理をしてシリコーン樹脂を架橋させるという方法、酸化剤を用いる方法としては塩素、過マンガン酸カリ或いはオゾンで処理する方法、酵素を用いる方法としては、酸化処理したあと酵素処理する方法、賦活剤と尿素共存下蛋白質分解酵素で処理する方法、還元剤を用いる方法としては、亜硫酸ソーダ塩など弱い還元性の薬剤を使用するシロセッ加工法に類似した方法などが知られている。最近のことでは特開平 8-74178 に記載があるように、還元工程によってシステイン基を作り、引き続き行う染色工程によってシス

チン結合を生成させ、更にアミノ変性シリコン系樹脂を吸着させることにより、シリコン樹脂間の粘着力とシステイン/シスチン交換反応との相乗作用により抗ビリング性を向上させる方法が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した蛋白質系繊維材料の大きな欠点である着用時のビリング発生を防止する事によって、織り編み物製品の外観の劣悪化と強度低下を防止することを目的になされた研究である。従来この問題を解決すべく多くの研究がなされ、部は実用化されているが、前記特許文献等にも記載があるように、抗ビリング効果が微弱であるか、或いは煩雑な工程と有害な薬剤の使用等からくる経済性、環境・安全性の問題が残っており、改良が強く求められていた。即ち強固な抗ビリング効果を発揮する加工法を開発すると同時に、経済性と環境・安全性に優れた実用性の高い加工法を開発することが本発明の課題である。

【0005】本発明の加工薬剤は写真感光薬剤として用いられている物質の一つで、ゼラチンの硬化剤として良く知られている親水性のジクロルトリアジン系の公知化合物を用いる加工法であるので、エポキシ系化合物の様に有害な薬剤や樹脂を使わず、環境に優しく、抗ビリング効果が大きい点、注目に値する。即ち本発明は蛋白質系繊維材料のビリング性を環境問題を生じない方法で改善・向上し、着用快適性を向上すると同時に、より広い用途を開拓する事を目的とするものであり、その目的にそったビリング性の著しく改善された蛋白質系繊維材料を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる品質上、或いは経済性、環境・安全上の諸問題を解決し、地球環境に優しい蛋白質系繊維材料の抗ビリング加工法について鋭意研究を重ねた結果、2, 6-ジクロルー 4-ヒドロキシ-S-トリアジン又は／及びそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類を用いて蛋白質系繊維材料を加工すれば、抗ビリング性に著しく優れた蛋白質系繊維材料を提供出来る事を見出し、本発明を完成するに至った。ここでアルカリ金属、アルカリ土類金属と言うのは Li、Na、K、Mg、Ca など、陽イオンの状態で S-トリアジンのヒドロキシ基に対して塩を形成することが出来るアルカリ金属類を意味する。

【0007】本発明で改質・形態安定加工される蛋白質系天然素材は単品でも混合品でもよく、いわゆる合成繊維を含めた複合系繊維であってもよい。具体的にはウール、絹、獣毛などを主成分とする素材或いは織り編みものである。これらの素材は、わたやバラ毛、糸の段階、織り編み物製品の状態、或いは工程途中の半製品の段階で加工することも可能である。これらは親水性の置換基を有するジハロゲントリアジン系の化合物と反応することが出来る反応基を有する蛋白質系有機天然素材であ

る。それらの加工対象となる素材はポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリウレタン等石油系合成素材との複合系であってもよい。

【0008】本発明の加工薬剤は、アメリカ特許公報5601971号に2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、Na塩の製法の記載があるが、この様な製法に準じて公知の合成法によって高収率で合成することが出来る。

【0009】本発明の蛋白質系繊維材料の加工条件は、ジクロルトリアジン系反応性染料とは違って、薬剤の分子量が小さく、直線性・平面性に欠け、繊維に対する直接性が乏しいので、それら染料の加工条件を単純に適用しても充分満足のいく結果が得られない。また、反応性染料の場合は繊維と架橋反応の必要性は乏しく、染料と繊維間で1個の共有結合が生成すればよいが、本発明の場合は2つの塩素が可能な限り多く繊維と架橋結合を生成する様な条件で加工する事が望ましい。

【0010】加工条件の一例をあげると、加工薬剤を目的に応じて0.5~10% (純分o. w. f.) 使用し、浴比1:5~30、無水炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ或いはカセイソーダを1~50% (o. w. f.)、ばう硝を10~150g/L添加して混合した染浴に、繊維材料を浸漬し、液を循環しながら一次反応温度30~60℃で20~120分、二次反応温度60~100℃で20~120分加熱処理して反応した後、水洗、ソーピングする方法によって目的を達することが出来る。この場合一次反応は必ずしも定温で一定時間保温循環する必要はなく、二次反応に向けて時間をかけて徐々に直線的に昇温する方法を採用しても良い。

【0011】パッディング法の場合は、上記のような染浴に繊維材料を浸漬し、絞り率50~300%で薬剤水溶液を含浸させた繊維材料を、一次処理温度30~60℃、加熱処理時間20~360分、二次処理温度60~120℃、二次加熱処理時間5~120分等の処理条件を採用して、加工処理すればよい。この場合も一次反応は必ずしも定温で一定時間保温する必要はなく、二次反応に向けて時間をかけて徐々に直線的に昇温する方法を採用しても良い。

【0012】これらの加工条件は蛋白質系素材の種類並びに加工目的に応じて上記の条件に制約されることなく、例えば加工効果をより強くするには薬剤の使用量を増加させ、加工条件を強化するなど自由に変化させることが出来る。また、対象とする繊維材料は、わた、糸、バラ毛、平織り布、編み物製品など、いかなる形態の繊維材料でも良いし、染色のあとに加工しても良く、染色の前に加工しても良い。染料の種類と濃度によっては染色と同時加工も可能である。なお、従来の抗ビリング加

工法は屢々繊維の強度低下を伴うという欠点を有していたが、本発明方法によると、むしろ摩耗強度は著しく向上するという特徴も有するので、本発明方法の実用的価値は極めて高い。

【0013】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制約されるものではない。なお、例中、%は重量%を意味する。

【0014】実施例1

10 オフスケールしたあと黒に染色した1/48番ウール糸、1本当たり1kgのチーズを24本パッケージ染色機に仕込む。次いで温水180Lを加え、温水を循環しながら30℃でPH=7.8に保たれた2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、Na塩の10%水溶液を4.8kg加える。5分後、ばう硝を9.6kg加え、更に10分後35℃で炭酸ソーダ1.44kgを加え、更に10分後炭酸ソーダ0.96kgを加える。徐々に発熱があるが、そのまま60分間液を循環すると最終的に48℃となる。約30分かけて70℃に昇温し、70~75℃で60分間液を循環する。液を抜いて水洗を3回繰り返し、引き続き90℃で20分間ソーピングする。この様にして加工された糸を天竺に編み、編み地を得た。この編み地を用いてビリングテスト(JIS L1076 ICI形試験機使用)を行い評価した結果は後記のテスト結果の表の通り、著しく優れた抗ビリング性を示した。

【0015】実施例2

30 オフスケールのみ行った未染色の2/48番ウール24kgを実施例1と同様にして2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、Na塩によって加工し、次いで羊毛用反応性染料によって常法により褐色に染色した。加工された糸を天竺に編み、編み地を得た。この編み地を用いてビリングテストを行い評価した結果は後記の表の通り、著しく優れた抗ビリング性を示した。

【0016】実施例3

天竺で編んだ紺色の先染めソックス3kgを下記の条件で加工した。2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、Na塩10%水溶液600gを25℃で水14.4kgに溶解した中に、ソックス3kg浸漬し、攪拌しながらばう硝30gを加え、次いで炭酸ソーダ100gを加えた。30分間充分浸漬し、液から引き上げて30分間25~30℃でゆっくりと回転した。そのあと85℃の熱処理機の中で2時間加熱処理した。そのあと85~90℃でソーピングし水洗して乾燥した。このソックスのビリングテストを行い評価した結果は下記の表の通り、著しく優れた抗ビリング性を示した。

56

テスト結果： (JIS L1075 1C1形試験機使用)

	工 程 順	ビリングテスト結果
実施例 1	染色→抗ビリング処理→編み加工	5 級
実施例 2	抗ビリング処理→染色→編み加工	5 級
実施例 3	染色→編み加工→抗ビリング処理	5 級
比較例	染色→編み加工	2 級

なお、実施例で得られた加工糸を平織りにしてJIS L 1018 A法ユニフォーム型法によって摩耗強度試験を行ったところ、未加工品は700回で試験片に孔があいたが、実施例による加工品Aは2309回迄耐久性があり、加工品Bは2275回迄耐久性があり、強度が著しく向上している事を確認した。

【0017】

【発明の効果】本発明方法によって加工された蛋白質系有機天然素材を主成分とする繊維材料は、未加工の有機\*

＊天然繊維材料に比べて、抗ビリング性が著しく改善され、強度も向上する。特に本発明方法の特徴は、安全で環境適合性の優れた安価な加工薬剤と加工方法によって、歴然たる抗ビリング効果を上げ得る点において、経済性が優れており実用的価値が高い。その結果、蛋白質系有機天然繊維材料の機能性が向上し、ビリングが発生しやすい靴下やスポーツ用衣料などにも用途を拡大でき、地球環境問題にも貢献する。

フロントページの続き

(72)発明者 珠久 清和  
奈良県北葛城郡広陵町大字大塚150番地の  
1 岡本株式会社内

Fターム(参考) 4L033 AA03 AB05 AB06 AC15 BA58